

⑫ 特許公報(B2)

昭62-40061

⑬ Int. Cl.⁴B 01 J 35/04
B 01 D 53/36

識別記号

庁内整理番号

7158-4G
C-8516-4D

⑭ 公告 昭和62年(1987)8月26日

発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 セラミックスハニカム並びにその製造法

⑯ 特 願 昭54-167666

⑰ 公 開 昭56-89844

⑱ 出 願 昭54(1979)12月25日

⑲ 昭56(1981)7月21日

⑳ 発 明 者 遠 藤 康 彦 横浜市緑区東本郷町542-10

㉑ 発 明 者 三 森 隆 高砂市緑ヶ丘二丁目4-10-104

㉒ 発 明 者 後 藤 基 廣 姫路市別所町家具町7の3

㉓ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

㉕ 審 査 官 酒 井 正 己

㉖ 参 考 文 献 特開 昭52-23113(JP, A) 特開 昭54-144407(JP, A)

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 薄壁で区画された多数のガス流通路を有する焼成されたセラミックスハニカムにおいて、ハニカムを形成しているセラミックスは化学成分として85重量%以上のアルミニウムチタネート4~10重量%のSiO₂を含み、その材料特性が、ガス流通路に沿った方向の性質として、熱膨脹率が1000℃で0.15%以下、開口率を0に換算した時の圧縮強度が350kg/cm²以上であり、さらに気孔率が35%以上であることを特徴とするセラミックスハニカム。

2 気孔率が45%以上である特許請求の範囲第1項記載のセラミックスハニカム。

3 熱膨脹率が0.1%以下である特許請求の範囲第1項記載のセラミックスハニカム。

4 セラミックスの化学成分として5~8重量%のSiO₂を含む特許請求の範囲第1項記載のセラミックスハニカム。

5 焼成されたセラミックスハニカム自体としての、ガス流通路を区画形成する薄壁の壁厚が0.08~0.5mm、流通路の孔数が1cm²あたり40~200であり、かつガス流通方向に垂直な断面開口率が50~85%である特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のセラミックスハニカム。

6 主成分としてのアルミニウムチタネート或は少くとも焼成によりアルミニウムチタネート組成

を形成する原料を主原料として含むセラミックス可塑性組成物を、ハニカム形状に押し成形できるダイス(型)内を押し進めることにより、押し出し方向に薄壁で区画された多数のガス流通路を形成した一体型のハニカム構造体に成形し、この成形体を焼成することにより、焼成されたハニカムのセラミックスは化学成分として85重量%以上のアルミニウムチタネートと4~10重量%のSiO₂を含み、その材料特性が、押し出し方向の特性として、熱膨脹率が1000℃で0.15%以下、開口率を0に換算した時の圧縮強度が350kg/cm²以上であり、さらに気孔率が35%以上であるセラミックスハニカムを得ることを特徴とするセラミックスハニカムの製造法。

7 セラミックス可塑性組成物の耐火原料が、予め合成して得られているアルミニウムチタネートを主原料として配合する特許請求の範囲第6項記載のセラミックスハニカムの製造法。

8 耐火原料が予め合成されたアルミニウムチタネート85~95%、粘土15~5%、その他10%以下からなる特許請求の範囲第7項記載のセラミックスハニカムの製造法。

9 予め合成されたアルミニウムチタネートとしては、SiO₂成分として、焼成されたセラミックスハニカムに含有されるべきSiO₂組成分のうちの10~60%を含んでいるものを使用する特許請求

の範囲第7項又は第8項記載のセラミックスハニカムの製造法。

10 予め合成されたアルミニウムチタネートは、その80%以上を、300メッシュ以下の微粉として配合する特許請求の範囲第9項記載のセラミックスハニカムの製造法。

11 アルミニウムチタネートは、アルミナ源とチタニア源を主原料とした調合物を1450°C~1600°Cの温度で焼成することにより合成したものである特許請求の範囲第6項乃至第11項のいずれかに記載のセラミックスハニカムの製造法。

12 アルミナ源として水酸化アルミニウムを使用する特許請求の範囲第11項記載のセラミックスハニカムの製造法。

13 押出し成形されたハニカム成形体を1350°C~1500°Cの温度で焼成する特許請求の範囲第6項乃至第12項のいずれかに記載のセラミックスハニカムの製造法。

14 セラミックス可塑性組成物は気孔率付与材を含有してなる特許請求の範囲第6項乃至第13項のいずれかに記載のセラミックスハニカムの製造法。

15 セラミックス可塑性組成物は粘度調節物質を含有してなる特許請求の範囲第6項乃至第14項のいずれかに記載のセラミックスハニカムの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、新規かつ有用なセラミックスハニカム並びにその製造方法に関するものである。

自動車などの内燃機関の排ガス中には一酸化炭素、炭化水素などの有害成分が含まれており、一般の工業装置からの廃ガスとともに大気汚染の原因となっており、公害防止の観点からこれらの有害成分の無害化が必要であり、その一つとして触媒装置が最も有効なものと考えられている。

この自動車などの排ガス浄化用触媒としては、現在一般に大きく分けて、ペレット（粒）状触媒と、一方向又は二方向に多数のガス流通路が貫通するようセラミックスの薄壁で区画形成されたハニカム状の一体型（モノリシック）触媒のいずれかが実用的なものとして採用されており、なかでも後者のハニカム状セラミックス成形体は、排ガスの圧損が小さいこと、振動下での耐摩耗性が高いこと、軽量かつ小型使用が可能なことなどの利

点を有しており、触媒の耐久性が向上して、近年その使用が増大している。

しかし、これらのハニカムは、その構造上粒状物に比較して熱衝撃に対する抵抗性が十分でないため、まず材質的には熱膨脹収縮の小さい低膨脹で耐熱性のあるセラミックスで形成されたものでなければならず、このことはセラミックスハニカムがこの種用途に全面的に使用され得ない大きな制限の一つになっている。

これまでにセラミックスハニカムの材質として広く知られているものとしては、アルミナ・シリカ（ムライト）、アルミナ、ジルコニア・アルミナ、ジルコニア・マグネシア、ムライト、ジルコニア・シリカ（ジルコン）、ジルコン・ムライト、チタニア、マグネシア・アルミナスピネル、ジルコニアなど或は特殊なものとして非酸化物のセラミックスからなる窒化珪素（ Si_3N_4 ）、カーボン（C）なども提案されたこともあるが、後述するマグネシア・アルミナ・シリカ（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ；コージェライト）、リチア・アルミナ・シリカ（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ； n ：2~8、 β -スポジウムメンなど）質のものを除いてほとんど実用的に使用されたことはない。

その理由は、多くのものが熱膨脹率が大きすぎることや高温で酸化消耗するなどのためであり、これらに対する改良は、最近より厳しい使用条件が要求されるにともなつてさらに重要視されており、これらの観点からすればこれらの材質による今後の期待はほとんどない。

これに対し、現在最も広く採用されているものは、前述したコージェライト質のものであり、これはセラミックスとしての低膨脹性の特質（熱膨脹率1000°Cで0.12~0.3%）及び比較的良い高温安定性（分解しにくい）を備えているものである。

また、前述した β -スポジウムメン組成のものは、コージェライトより低い膨脹率（1000°Cで-0.1~-0.2%）をもつものであるが、使用可能温度が1200°C以下と低く、より高い耐熱性を要求されている現在においてはほとんど採用されなくなっているし、今後も可能性は低い。

このようにコージェライト質のハニカムは、現在有用されているものであるが、いくつかの問題点も有している。

まずその一つは、より高い耐熱性の要求であり、これはエンジンの改良或は瞬間的な高温の発生（バックファイヤーなど）やより長期的な使用にも耐える耐久性のためであり、他の一つは、より大きな耐熱衝撃性に対する要求である。

一方、触媒担体となるセラミックスハニカムとして必要な成形体としての物性（材料特性）としては次のことが要求される。

即ち、触媒担持のため高い気孔率が要求されること及び高価な触媒をより有効に使うためハニカム壁厚がより薄いものが必要となる趨勢にあることから材料強度が大きいことがそれである。

この問題は、一般に高い気孔率を与えようとするれば強度が低下する関係にあることから両者の性質をとともに満足することは難かしく、これまで望ましい形で解決されていない。

本発明者らは、これらの観点から、従来の問題点についてその全て或は大部分を同時に解決又は改良しうるセラミックスハニカムを開発すべく種々検討、研究し、ほゞ満足しうる開発に成功したのである。

即ち、本発明は、端的にいうと、特に自動車排ガス浄化用を使用するセラミックスハニカムとして好適な、高耐熱性、高気化率、高圧縮強度、低熱膨脹率という全ては両立し難い特性をうまく兼ね備えた新規かつ有用なセラミックスハニカムを提供するものである。

具体的に、本発明をのべると、本発明は、薄壁で区画された多数のガス流通路を有する焼成されたセラミックスハニカムにおいて、ハニカムを形成しているセラミックスは化学成分として85重量%以上のアルミニウムチタネートと4~10重量%の SiO_2 を含み、かつその材料特性が、ガス流通路に沿った方向の性質として、熱膨脹率が 1000°C で0.15%以下、開口率を0に換算したときの圧縮強度が $350\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上であり、さらに気孔率が35%以上であることを特徴とするセラミックスハニカムであり、このようなハニカムを特定のセラミックス可塑性組成物をダイス内を押し出し成形することにより製造することを要旨とするものである。

本発明を以下詳しく説明するが、まず本発明でいうセラミックスハニカムとは及びその用途について説明する。

まず、本明細書において、ハニカムとは、薄壁で区画された多数のガス流通路を有する焼成された蜂の巣状構造をもつものであり、ガス流通方向に垂直なガス流通路の断面形状は六角形に限らず、八角形、四角形、三角形、円形など種々の形状のものが可能であり、開口部（流通路の大きさ、薄壁の厚みなど）の典型的範囲については後述する。

また、本発明セラミックスハニカムは前述したような経緯からして自動車などの排ガス浄化用触媒担体として最適なものとして開発されたものであるが、勿論工業装置からの排ガス浄化用にも或は触媒担体以外の用途にも使用しうるものである。例えば、熱交換用担体、バーナータイル、輻射壁、ヒーター、サーマルリアクター、濾過器、断熱構造体、高温流体用オリフィスなどがそれである。

本発明ハニカムは、前述した如く、焼成されたセラミックスの組成がアルミニウムチタネート($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$)からなるものであつて、特定の材料特性を備えているものである。

前述したこの本発明における材料特性は、通常製造上両立し難いものであり、本発明の材質として選択したアルミニウムチタネートにおいても例外ではなかつた。例えば、アルミニウムチタネートにおいて通常熱膨脹率は焼結が進むにつれて小さくなるが、気孔率の大きい十分に焼結が進んでいない材質では熱膨脹率が大きくかつ強度も小さいものとなる。

本発明は、このような問題を主としてアルミニウムチタネートの選択とその組成物中に特定量の SiO_2 成分の配合とその押し出し成形法により解決したのである。

アルミニウムチタネート材料は焼結しないと強度が出ず、通常焼結には SiO_2 成分も効果のあるものの一つであることは知られているが、アルミニウムチタネートによるハニカムの成形については全くこれまで思いもよらないことであつたし、 SiO_2 を加えてもそのようなものが実用的に得られるかなど考えられもしなかつた。このことは、アルミニウムチタネートが今まで高温での安定性に乏しく実用的な材料として注目されていなかったことにもよるのであるが、本発明では、 SiO_2 量の特定などにより前述した特性の成形されたハ

ニカムの提供に成功したのである。

本発明ハニカムをもたらす SiO_2 量はこれまでに
おいては焼成されたハニカム中の化学成分とし
て重量% (以下、本明細書では特別の記載ない限
り同じ) で4~10%、特には5~8%が望まし
い。

これは、 SiO_2 の配合量が少ないと強度が小さ
く、多いと熱膨脹率が大きくなり、アルミニウム
チタネートハニカムとしての特性を具現し得なく
なってしまうなどのためである。

本発明のアルミニウムチタネートハニカムの物
性については詳しく後述するとして、ここでまず
そのようなハニカムをもたらす製造法についてこ
の SiO_2 の配合について特に配慮した望ましい製
造法を中心として説明する。

本発明の望ましい方法は、主成分としてのアル
ミニウムチタネート或は少くとも焼成によりアル
ミニウムチタネート組成を形成しうる原料を主原
料として含むセラミックス可塑性組成物を、ハニ
カム形状に押出し成形できるダイス (型) 内を押
し進めることにより、押出し方向に薄壁で区画さ
れた多数のガス流通路を形成した一体型のハニカ
ム構造体に成形し、この成形体を乾燥、焼成する
ことにより、焼成されたハニカムのセラミックス
は化学成分として85%以上のアルミニウムチタ
ネートと4~10%の SiO_2 を含み、その材料特性
が、押出し方向の特性として、熱膨脹率が 1000°C
で0.15%以下、圧縮強度が開口率を0に換算して
350kg/cm²以上及び気孔率が35%以上であるセラ
ミックスハニカムを得ることを特徴とするセラミ
ックスハニカムの製造法であり、まずセラミック
スの可塑性組成物が調製される。

ここで、セラミックス可塑性組成物とは、予め
合成されたアルミニウムチタネート或はハニカム
成形後焼成によりアルミニウムチタネートを生成
しうる原料を主原料とした耐火原料混合物を中心
としてつくられるもので、押出し成形ダイス内を
押し進めるように流動性のある組成物となってい
るものである。この流動性即ち、可塑性を付与す
るには、粘度調節物質としての有機重合体、例え
ばメチルセルロースや澱粉などであつてもよい
し、また粘土に水を加えたものであつてもよい。

いずれにしても後述するように粘土の配合は本
発明ハニカムへの高強度をもたらすためにも望ま

しいことである。

また、可塑性組成物には、焼成されたハニカム
の熱膨脹率を小さくするためには、ある程度焼成
収縮を伴う焼結が不可避であり、気孔率が35~45
%程度で、低膨脹かつ高強度の焼結体とするには
気孔率付与材の添加も通常必要とされる。

焼結材としては、前述の如く、高強度をもたら
すための SiO_2 成分を可塑性組成物に混入するが
特に粘土を使うのが可塑性の付与にも好適である
し、またアルミニウムチタネートの高温における
分解を防ぐための目的もかねて、他の酸化物例え
ば Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SnO_2 などが加えられることも
多いが、これらとしては通常アルミニウムチタネ
ートに対して0.5~2%程度の Y_2O_3 、 La_2O_3 、
 CeO_2 などが特に有効なことが多い。

また、気孔率付与材としては、前述の粘度調節
物質として加えられるメチルセルロースも有効で
あるが、他にセルロースなどを混入する。

尚、これらの焼結材及び気孔率付与材は、後述
するアルミニウムチタネートを予め合成する際に
加えておいてもよく、特に熱分解防止剤について
は、アルミニウムチタネート合成時に加えておい
た方が有利でもある。

つぎにセラミックス可塑性組成物の主原料をし
める耐火原料について説明すると、これはアルミ
ニウムチタネートを生成するアルミナ (Al_2O_3)
原料であり、チタニア (TiO_2)原料である。本発
明において望ましい方法は、このアルミニウムチ
タネートについては、セラミックス可塑性組成物
に配合するとき、その全部又は多くを予め合成
された原料として用意しておくことである。

ここで、このアルミニウムチタネートの合成に
ついてふれると、これはアルミナ原料、チタニア
原料及び焼結材、熱分解防止剤、結合剤などの混
合物を適当な形に成形後焼成することで合成され
る。

アルミナ原料としては、アルミナ (Al_2O_3)粉
末、ボーキサイト粉末などでも使用できるが、特
には焼成により酸化物であるアルミナを生成する
水酸化アルミニウムを出発原料として用いるもの
が最も望ましい。これは水酸化アルミニウムの使
用が原料コストや原料の純度、合成の容易さ、な
どの点で有利であり、高い物性のハニカムを得や
すいからである。

チタニア原料としては、 TiO_2 化合物として通常アナターゼ型の合成 TiO_2 が使用されるがルチル砂の粉末でも良い。

これらの原料からの或いは合成したアルミニウムチタネート材料の焼結には SiO_2 の添加が必要であり、その配合量及び配合方法には充分の配慮がなされることにより本発明が有利にもたらされることが見い出された。

即ち、前述した如く、焼成されたハニカムにおける SiO_2 成分の配合量は4~10%とされるが、特にこれらの SiO_2 成分のうちの一部、具体的には10~60%を、予めセラミックス可塑性組成物の耐火原料として使うアルミニウムチタネート合成原料の製造時に添加しておくのである。

即ち、 SiO_2 成分は、アルミニウムチタネート合成時に10~60%を、残りの90~40%を押出し用のセラミックス可塑性組成物の調合時に、合成されたアルミニウムチタネートとは別に粘土などとして配合することであり、このようにすることにより、ハニカムとしての卓越した材料特性をすべて兼備したハニカムの提供が有利に可能となつたものである。さらにいえば、このような SiO_2 の配分は、焼結体の強度に最もすぐれた効果をもたらすことが見い出された。

このアルミニウムチタネート合成即ちアルミニウムチタネートクリンカーを得るための焼成温度は、あまり高くすると、クリンカー自体の熱膨脹率にはあまり影響を与えないが、どういうわけか焼成された製品ハニカムの熱膨脹率を大きくする傾向を示し、低すぎてもアルミニウムチタネートが十分に生成しないなどの点で好ましくないことが分つた。具体的には1450~1600°C、好ましくは1500~1550°Cがよい。

このようにして得たアルミニウムチタネートクリンカーは、耐火原料としてなるべく微粉に粉碎して使用することが好ましく、本発明ではその80%以上を300メッシュ以下として使用するのがよい。この理由は、この程度の微粉としておくことが、特に壁厚の薄い(例えば0.15~0.2mm)のハニカムの安定な押出成形において有利であるからである。

調合されたセラミックス可塑性組成物を、ついで公知の押出し成形装置に供給し、ハニカム形状に成形するのであるが、可塑性組成物における耐

火原料の配合割合は、焼結ハニカムの化学分析値としてアルミニウムチタネートが85%以上、 SiO_2 が4~10%となる如くするのが望ましく、その他の成分は通常10%以下望ましくは6%以下としておくことである。

また、セラミックス可塑性組成物中における耐火原料の配合割合としては、合成アルミニウムチタネート85~95%に対し粘土15~5%、特には前者90~95%、後者10~5%として調製しておくのが有利である。

押出し装置の例は、特開昭47-42386号に示されているような型式の2段階式のダイスがその典型であり、このように押出し成形することによりハニカムの特に押出し方向に沿つた方向の熱膨脹率を小さいものとして得られ易いし、これは押出し方向がガスの流通方向と一致することから有利である。

このような装置を押し出されて成形されたハニカムを、乾燥後ついで焼成するのであるが、この焼成温度は1350~1500°C好ましくは1380~1450°Cとすることである。これは、温度が高すぎると触媒担持用のハニカムに要求される気孔率が小さくなり、低すぎても熱膨脹率が小さくならないからである。

このような製造法により、従来には全く得られていなかったハニカムに適した物性を兼備した焼成されたセラミックスハニカムが得られたもので以下その物性について説明する。

まず、本発明ハニカムはアルミニウムチタネートが85%以上からなる組成を有しているため従来の典型例であるコージエライトハニカムより高い融点の材質から本質的になるものであり、通常の使用でも1400°C以上の高温での連続使用、瞬時であれば1650°C程度であつても充分耐用できるもので、コージエライトハニカムの安全使用温度1300°Cまでと比較して充分優れた耐熱性を備えている。

つぎに熱膨脹率は、ガス流通路に沿つた方向の性質として、1000°Cで0.15%以下という極めて低いものとして得ることができコージエライトハニカムでの最も低い熱膨脹率0.12%のものと比較しても充分遜色のないものであるし、目的によつては0.1%以下或は0.09%以下のものを得ることも出来る。

11

この性質は、自動車用の浄化用ハニカムとして、苛酷な熱衝撃のくり返しにも充分長期に耐用できることを示している。

また、焼成されたハニカムの材料特性として、本発明アルミニウムチタネートハニカムは、その気孔率が35%以上という触媒担持に必要な充分なる多孔性を有していながら圧縮強度（ガス流方向で開口率0に換算して）も350kg/cm²以上というコージェライトハニカムと比べて耐熱性があつて、耐熱衝撃性の点でもより優れているなどの通常両立し難い特性を兼ね備えているものである。

尚、ここで気孔率については、余り大きくなりすぎでは必要強度が低下することは否めないため、強度が低くても使用可能に自動車に保持できる保持方法の改良がなされないかぎり、或は強度のあまり必要としない用途以外には使用し難いものとなるため45%以下にとどめておくのがよい。

このような性質を兼備する薄壁で区画された多数のガス流通路を有するセラミックスハニカム自体の構造体としては次の範囲のものとして容易に得ることが可能である。

即ち、薄壁の壁厚は0.08~0.5mm、流通路の孔数は1cm²あたり40~200であり、かつガス流通方向に垂直な断面開口率は50~85%のものである。

これらは、現在使用されているハニカムの性質と何ら遜色のないばかりか、通常の材質が800~1000℃でのハニカムの使用温度での強度が材質的に低下するにもかかわらず、本発明アルミニウムチタネートでは強度が常温より大きくなるという特質もあつて、コージェライトハニカムなどより使用時の耐久性には適したものとして得られ易い性質ともなっている。

このように本発明は、高耐熱性、高气孔率、高圧縮強度及び低膨脹性という触媒担体用セラミックスハニカムに必要なが、これまで全て両立して付与し難かつた特性を兼備せしめたハニカムを提供するものであり、その実用的価値は多大なものである。

以下、さらに実施例にて本発明を説明する。

実施例 1

水酸化アルミニウム、合成アナターゼ、粘土、ベンガラ、酸化イットリウム、メトロース（信越化学工業社製のメチルセルロースの商品名）、水を混合、混練して60mmφの棒状体とし、乾燥後

12

1550℃で5時間焼成し、SiO₂3%、Fe₂O₃2%、Y₂O₃1%残部はAl₂O₃・TiO₂からなる合成アルミニウムチタネートクリンカーを得た。この合成クリンカーを300メッシュ以下に粉碎し、合成アルミニウムチタネート原料とした。（以下合成アルチタ原料Iという。）

ついで、この合成アルチタ原料I 92%、粘土8%の耐火原料100部に対し、外掛でセルロース粉末10部、メチルセルロース5部に水を加えて混練し、セラミックス可塑性組成物を調製し、この組成物を公知のハニカム成形用押出しダイス内を通して、薄壁で区画されたガス流通路断面形状が正方形である多数の流通路を有するハニカム形状に成形した。この成形物を最高温度1400℃で焼成し、次に示す性質のハニカムを得た。

○ ハニカム材質の組成

Al ₂ O ₃ ・TiO ₂	89.0%	Y ₂ O ₃	1.0%
SiO ₂	6.5%	その他	0.5%
Fe ₂ O ₃	2.0%		

○ 材料特性

気孔率	38%
熱膨脹率	0.08%（押出し方向、1000℃）
圧縮強度	445kg/cm ² （押出し方向、開口率73%では120kg/cm ² ）

耐熱性 ^{〔注1〕}	1600℃以上
耐熱衝撃性 ^{〔注2〕}	900℃以上

○ ハニカム自体の構造

壁 厚	0.15mm
流通路の孔数	95/cm ²
断面開口率	73%

〔注1〕 2cm角のサイコロ状ハニカム試料を特定温度の炉中に3分間投入して特に変化の認められない温度を測定

〔注2〕 100℃刻みで炉温を上げて特定温度に保持し、この温度の炉中へ空冷を1サイクルとする操作を3回繰り返した温度差耐久試験を行ない、異常を発生しない温度を測定

尚、このような性質を備えたハニカムは、自動車用触媒担体としての実用性を充分具備しているものといえることは、現在市販され通常広く使用されている典型的なコージェライトハニカムの代表的性質を次に示すことで理解されよう。

気孔率 32%、熱膨脹率0.18%（1000℃）

圧縮強度 450kg/cm² (開口率73%換算で121kg/cm²)

耐熱性^(注¹) 1400°C以下

耐熱衝撃性^(注²) 600°C以下

実施例 2

実施例1における合成アルチタ原料Iをつくる際、粘土をやや多く配合し、SiO₂が6.5%となる合成アルチタ原料Iaをつくり、この合成アルチタ原料Ia100部に対し粘土を加えずメチルセルロース5部、セルロース粉末10部に水を加えてなるセラミックス可塑性組成物を調製し、実施例1と同様方法により焼成されたハニカムを得た。

このハニカムの実施例1のものと対比して、多くの性質はあまり変らなかつたが、圧縮強度がやや低く約350kg/cm²程度となり、本発明の目的に使用条件によつては制限を受けざるを得ないものであつたが、目的によつては充分使用可能なものであつた。

比較例 1

合成アルチタ原料Iに粘土を多く加えて、あとは実施例1と同じセラミックス可塑性組成物から、同様方法で焼成されたハニカム中のSiO₂成分が12%となるハニカムを得た。

このハニカムの熱膨脹率は1000°Cで0.22%で、本発明の範囲のものとならず、(注2)記載の600°Cでの温度差耐久試験でクラックが数ヶ所発生し、かつ一部脱落現象もみられた。

比較例 2

合成アルチタ原料Iにおいて、SiO₂を加えない原料Ibをつくり、この原料Ibに粘土を加えたセラミックス可塑性組成物から、実施例1と同様方法によりSiO₂成分を3%含む焼成されたハニカムを得た。

このハニカムの熱膨脹率は1000°Cで0.05%と大変低いものが得られたが圧縮強度が材料特性として150kg/cm²程度で目的を達成するものとはならなかつた。

比較例 3

実施例1でハニカム成形後の焼成温度を1320°Cで行つたところ、気孔率は大体45%前後と大きい

ものが得られたが、熱膨脹率が1000°Cで0.20%と大きくなるものが半数近く得られ、強度にもばらつきが認められ、この温度での焼成はあまり好ましい方法とはいえないことが分つた。

5 実施例 3

実施例1において、水酸化アルミニウムの代りにアルミナ粉(α-Al₂O₃で結晶粒度3μのもの)を使用し、同じ条件で焼成ハニカムを作つた。

このハニカムの性質は、気孔率40%、熱膨脹率0.14%(1000°Cで)、圧縮強度380kg/cm²(開口率73%で102kg/cm²)であつた。

実施例 4

実施例1でつくつた合成アルチタ原料I60部に対し、ハニカム成形後の焼成によりアルミニウムチタネートとなるよう配合したアルミナ粉末とアナターゼ型チタニア粉末を合せて29部、粘土10部、ベンガラ0.7部、Y₂O₃0.3部からなる合計100部に対して、実施例1と同じ割合でセルロース粉末、メチルセルロース、水を加えて混練調製したセラミックス可塑性組成物から以下同様にしてハニカムをつくつた。

得られたハニカムの性質は、気孔率36%、熱膨脹率0.13%(1000°C)、圧縮強度450kg/cm²(開口率73%では122kg/cm²)であつた。

比較例 4

実施例1において棒状体の焼成温度を1650°Cとしたものを使つて得たハニカムの性質は、気孔率40%、圧縮強度370kg/cm²(開口率73%では100kg/cm²)であつたが、熱膨脹率は0.25%(1000°C)と大きいもので目的に合わないものであつた。

実施例 5

ベンガラおよび酸化イットリウムを配合しなかつた点およびハニカム形状の成形物を最高温度1500°Cで焼成した点の他は実施例1と同様にしてハニカムを得た。得られたハニカムの性質は、気孔率38%、熱膨脹率0.14%(1000°C)、圧縮強度450kg/cm²(開口率73%で122kg/cm²)であつた。